Magnetische Untersuchung der Ausscheidung im System Kupfer-Kobalt

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HANS-GEORG FASSBINDER
aus Dortmund

1962

7257

MAGNETISCHE UNTERSUCHUNG DER AUSSCHEIDUNG IM SYSTEM KUPFER-KOBALT

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-GEORG FASSBINDER
aus Dortmund
1962

Tag der mündlichen Prüfung: 2. 7. 1962

Dekan: Professor Dr. G. Grell

1. Berichterstatter: Professor Dr. A. Knappwost

2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Möllenstedt

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinem verehrten Lehrer, Herrn
Prof. Dr. A. KNAPPWOST, danke ich
herzlich für die Überlassung des
Themas und für die jederzeit
bereitwillige Förderung dieser
Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0040

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung — Seite 1

2. Meßapparatur und Meßmethode
   - 2.1 Die Apparatur — Seite 5
   - 2.2 Die Bestimmung der Magnetisierungskurve — Seite 6
   - 2.3 Die Bestimmung der Teilchengröße — Seite 8
   - 2.4 Der Einfluß einer Größenverteilung der magnetischen Momente — Seite 11

3. Herstellung und Wärmebehandlung der Proben — Seite 17

4. Diskussion der Meßergebnisse
   - 4.1 Messungen an kaltverformten Proben — Seite 20
   - 4.2 Messungen an Proben, deren Entmischung unterhalb 500°C durchgeführt wurde — Seite 22
   - 4.3 Messungen an Proben, deren Entmischung bei 500°C und mehr durchgeführt wurde — Seite 30

5. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis — Seite 40

1. Einleitung und Problemstellung

Die Entmischung übersättigter metallischer Mischkristalle ist ein in gleicher Weise wissenschaftlich wie auch technisch interessantes Problem, da häufig die Entmischung eine Aushärtung der Legierung zur Folge hat. Von besonderem praktischen Interesse ist dieser Prozeß beim Duraluminium. Es ist daher verständlich, daß die Kinetik der Ausscheidung im System Al-Cu besonders eingehend verfolgt worden ist. Man hat Härte- und Leitfähigkeitsmessungen (1;2), später und mit besonderem Erfolg röntgenographische Methoden (3;4) zur Untersuchung dieses Vorgangs herangezogen. Die röntgenographische Analyse läßt sich aber nur dann erfolgreich anwenden, wenn sich die beiden Komponenten, deren Entmischung verfolgt werden soll, in ihrer Ordnungszahl wesentlich unterscheiden. Das System, dessen Untersuchung wir uns zur Aufgabe machten, ist aus diesem Grunde für die röntgenographische Analyse nicht geeignet. Auch ändert sich in diesem System während der Ausscheidung die Härte kaum, da sich das Gitter der ausgeschiedenen Komponente (Co) von dem der Matrix (Cu) kaum unterscheidet.

Nun bieten sich aber für den Fall, daß die ausgeschiedene Komponente spontan magnetisiert ist, magnetische Messungen als besonders aussichtsreich an. ELMORE (5) hat erstmalig gefunden, daß ein Sol einer spontan magnetisierten Substanz etwa der Langevin-Theorie gehorcht. Später hat NEEL (6) gezeigt, daß sich auch ein Haufwerk genügend kleiner ferromagnetischer Teilchen (Pulver) oberhalb einer bestimmten Temperatur (Sperrtemperatur) wie ein paramagnetisches Gas verhält. Es gehorcht der Langevin-Theorie, wobei im Argument der Langevin-Funktion $x = \frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ für p nicht das magnetische Moment eines Moleküls, sondern das Moment des gesamten spontan magnetisierten Kriställchens einzusetzen ist. Die Sperrtemperatur ist von der Teilchengröße abhängig. Bei Zimmertemperatur gilt die genannte Theorie für Teilchen einer Linearausdehnung bis zu etwa 100 Å. Die potentielle Energie der magnetischen

Momente der Teilchen in einem Magnetfeld befindet sich mit der thermischen Energie im Gleichgewicht. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt nicht durch räumliche Drehung des Teilchens selbst, sondern durch Drehung oder Umklappen seines Magnetisierungsvektors. Unterhalb der Sperrtemperatur vermag sich das Gleichgewicht in endlicher Zeit nicht mehr einzustellen, es ist durch die Anisotropie der Magnetisierbarkeit gehemmt. Für Teilchen, die räumlich vollkommen frei drehbar sind, etwa kolloiddisperse Teilchen in Flüssigkeiten, existiert daher eine solche Sperrtemperatur nicht.

Daß der genannte Mechanismus der Magnetisierung auch für feindisperse Ausscheidungen von Kobalt aus einem Kupfer-Kobalt-Mischkristall gilt, hat zuerst KNAPPWOST (7) und KNAPPWOST und ULRICH (8) erkannt. BECKER (9) hat nachgewiesen, daß solche Kobaltteilchen eine Magnetisierung zeigen, die eine Funktion nur von $\frac{H}{T}$ ist, wie es die Langevin-Theorie verlangt; und KNAPPWOST und ILLENBERGER (10) zeigten wenig später, daß für Kobalt-Ausscheidungen aus einem Kupfer-Kobalt-Mischkristall das Curie'sche Gesetz des Paramagnetismus bei kleinen Werten von $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ gilt. Sie wählten die Bezeichnung "Kollektivparamagnetismus" für dieses Phänomen.

In der Langevin Funktion

1) $$I = N \cdot p \cdot \left[\operatorname{Ctgh} \frac{p \cdot H}{k \cdot T} - \frac{k \cdot T}{p \cdot H} \right]$$

$\left[\begin{array}{l} I = \text{Magnetisierung} \\ N = \text{Teilchenzahl in 1 cm}^3 \\ p = \text{magn. Moment} \end{array}\right.$

treten zwei Parameter N und p auf, die sich, wenn die Magnetisierungskurve I = I(H) durch Messung bekannt ist, mit Hilfe von Gleichung 1) bestimmen lassen. Aus der Größe des so bestimmten magnetischen Momentes der ferromagnetischen Teilchen läßt sich deren Volumen bestimmen, wenn durch irgendwelche andere Messungen die spontane Magnetisierung I_{sp} der Teilchen bekannt ist. Man kann nicht von vornherein erwarten, daß die spontane Magnetisierung so extrem kleiner Teilchen die gleiche ist wie die Magnetisierung der unendlich ausge-

dehnten Kobalt-Kristalle; vielmehr muß die Möglichkeit einer Abhängigkeit von I_{sp} sowohl von der Teilchengröße als auch von der magnetischen Feldstärke und der Temperatur in Betracht gezogen werden. Diesem Fragenkreis ist in jüngster Zeit großes Interesse dargebracht worden. Eine Abhängigkeit von der Temperatur haben Arbeiten von KNAPPWOST und ILLENBERGER (10) mit Sicherheit ausgeschlossen. BECKER's (9) Befund, daß I eine Funktion von $\frac{H}{I}$ ist, schließt damit zusammen eine Feldstärkeabhängigkeit der spontanen Magnetisierung aus. Daß die spontane Magnetisierung von der Teilchengröße unabhängig ist, fanden sowohl BECKER (9) als auch KNAPPWOST (11) und RUST (12) für entmischte Kupfer-Kobalt-Mischkristalle bestätigt. Die genannten Autoren bestimmten I_{sp} aus der Sättigungsmagnetisierung N·p der entmischten Legierung und dem ausgeschiedenen Anteil N·v, der durch andersartige Messungen bestimmt werden mußte. Aus $\frac{N \cdot p}{N \cdot v} = \frac{p}{v} = I_{sp}$ erhielten sie die spontane Magnetisierung.

Streng genommen wurde in den zitierten Arbeiten nicht die spontane Magnetisierung der Teilchen gemessen, denn definitionsgemäß entspricht diese der Magnetisierung eindomäniger Bereiche bei der Feldstärke H = O. Diese Bedingung hat keiner der eben zitierten Autoren realisiert, und es wurde, worauf BEAN (13) hingewiesen hat, nie die spontane, sondern die Magnetisierung der Teilchen in einem meist starken Feld gemessen. Darin ist möglicherweise der Grund dafür zu suchen, daß keine Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Teilchengröße gefunden wurde, die eigentlich zu erwarten wäre (RUST 12). Da die Messungen der vorliegenden Arbeit ebenfalls bei hohen Feldstärken durchgeführt worden sind, dürfen wir trotz dieser Einwände die Magnetisierung unserer Teilchen als konstant betrachten. Unseren Auswertungen haben wir den Wert für I_{sp} von 1200 Gauß zugrunde gelegt. Dieser Wert wird in recht guter Übereinstimmung in den zitierten Arbeiten angegeben. In diesem Sinne ist im folgenden der Begriff der spontanen Magnetisierung zu verstehen.

Die gesicherte Konstanz der Magnetisierung gibt nun die Möglichkeit, aus den beiden Parametern der Langevin-Funktion N und p sowohl die Anzahl als auch die Größe der ferromagnetischen Bereiche zu ermitteln, die sich bei einer Wärmebehandlung aus einem an Kobalt übersättigten Kupfer-Kobalt-Mischkristall ausscheiden. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel durchgeführt, den zeitlichen Ablauf des Entmischungsprozesses zu verfolgen, wobei uns die Anfangsstadien der Entmischung, Keimbildung usw., besonders interessierten.

2. Meßapparatur und Meßmethode

Wie im vorigen Abschnitt bereits dargelegt, ist zur Bestimmung von Anzahl und Größe der Kobalt-Ausscheidungen die Kenntnis der Magnetisierungskurve der entmischten Substanz notwendig. Wir hatten also eine geeignete Meßmethode für die Magnetisierung zu finden. Induktionsmessungen, die die Magnetisierung direkt zu messen gestatten, schieden wegen zu geringer Empfindlichkeit von vornherein aus, denn wir mußten damit rechnen, daß in den Anfangsstadien der Ausscheidung eine nur sehr schwache Magnetisierung auftritt. Wir wählten daher eine Variante der Zylindermethode (14) zur Messung der magnetischen Suszeptibilität zylindrischer Körper.

2.1 Die Apparatur

Es stand ein Elektromagnet Weißscher Bauart zur Verfügung, der bei einem Polschuhabstand von 8 mm eine maximale Feldstärke von 20.000 Oersted erzeugte. Wir benutzten die von KNAPPWOST (15) vorgeschlagene Lagerung der Probe in einem an vier Fäden aufgehängten Röhrchen (siehe dazu Bild 1).

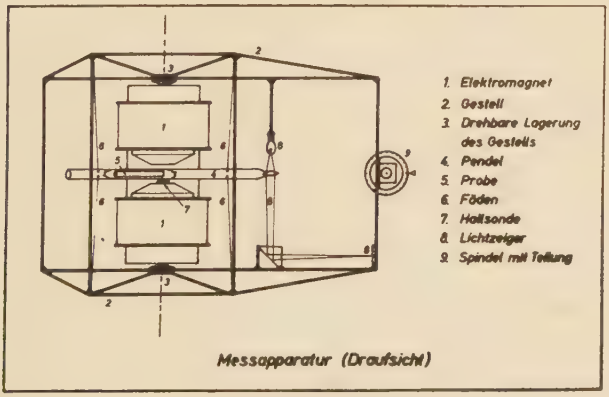

Bild 1

Die Kraft, die das Magnetfeld auf die Probe ausübt, bewirkt einen Ausschlag des aus Röhrchen und Aufhängefäden bestehenden Pendels. Diesen Ausschlag haben wir nun dadurch kompensiert, daß das Gestell, an dem das Pendel aufgehängt ist, um einen solchen Winkel gekippt wird, daß die Komponente der Schwerkraft in Richtung der Röhrchenachse der magnetischen Kraft das Gleichgewicht hält. Durch diese Art der Kompensation ändert sich die Lage der Probe in Bezug auf ihre Aufhängung nicht.
Da die Achse, um die das Gestell gekippt wird, auch die Rotationsachse der Magnetpolschuhe und damit des Magnetfeldes ist, wird die Lage der Probe auch in Bezug auf das Magnetfeld nicht geändert. Die Nullstellung des Pendels wird durch die am Röhrchenende angebrachte Linse als Bild des Glühfadens einer Skalenlampe auf einer am Gestell befestigten Skala markiert. Gekippt wird das Gestell durch Betätigung einer Spindel, die eine Mikrometerteilung trägt. Der Winkel, um den das Gestell verdreht wird, läßt sich so auf etwa $2 \cdot 10^{-5}$ genau messen, was wegen $K = m \cdot g \cdot \sin\varphi$ bei einem Pendelgewicht von 10 g einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,2 dyn für die Kraft entspricht. In der gleichen Größenordnung liegt auch der durch Nullpunktschwankungen verursachte Fehler der Kraftmessung.

2.2 Die Bestimmung der Magnetisierungskurve

Die Kraft, die ein inhomogenes Magnetfeld auf einen kleinen magnetischen Dipol ausübt, beträgt $\mathfrak{p}\,\mathrm{Grad}\cdot\mathfrak{H}$. In unserer Anordnung vereinfacht sich dieser Ausdruck zu $p \cdot \frac{dH}{dx}$, wobei die Pendelachse als x-Achse definiert und das Moment eines dünnen, senkrecht zur Achse geschnittenen Scheibchens der Probe als p bezeichnet wird. Die Probe befindet sich in der Symmetrieebene des Feldes in Richtung des stärksten Feldgradienten. Das Scheibchen wird senkrecht zu seiner Achse von den Feldlinien geschnitten und erfährt nur eine Kraft in axialer Richtung. Die Kraft auf die gesamte Probe erhält man durch Integration wegen $p = I \cdot q \cdot dx$ (q = Querschnitt) zu:

2) $K = q \int_{x_1}^{x_2} I \cdot \frac{dH}{dx}\, dx$ mit x_1, x_2 = Koordinaten von Proben-Anfang und -Ende

Ist nun I eine eindeutige Funktion von H und insbesondere unabhängig von x, so läßt sich x durch die Substitution $\frac{dH}{dx}\, dx = dH$ eliminieren und es bleibt:

3) $K = q \cdot \int_{H_1}^{H_2} I(H) \cdot dH$ mit H_1, H_2 = Feldstärke am Proben-Anfang und -Ende

Das aus dem Interferricum herausragende Ende der Probe ist durch einen Eisenring (in Bild 1 nicht ersichtlich) magnetisch abgeschirmt, so daß mit genügender Näherung $H_1 = 0$ gesetzt werden kann. Damit ergibt sich für die Kraft:

4) $$K = q \cdot \int_{0}^{H_2} I(H) \cdot dH$$

Sie ist nur noch von H_2, also der Maximalfeldstärke im Interferricum des Magneten, abhängig. Der Feldstärkeverlauf hat keinen Einfluß auf die Kraft. Nur H_2 muß gemessen werden. Wir benutzten zur Messung der Feldstärke eine Hallsonde der Firma Siemens. Die Sonde wurde von uns ballistisch geeicht. Der Fehler der Feldmessung betrug maximal 1 % des Meßwertes über den gesamten Meßbereich. Die Hallsonde war im Interferricum so angebracht, daß sie das Maximalfeld H_2 registrierte. Wir waren so nicht auf eine durch Hysterese unsichere Eichkurve $H_2 = f(\text{Magnetstrom})$ angewiesen.

Differenziert man Gleichung 4) nach H_2, so erhält man

$$\frac{dK(H_2)}{dH_2} = q \cdot I(H_2)$$

oder mit $H_2 \equiv H$

5) $$\frac{dK}{dH} = q \cdot I(H)$$

So ergibt sich aus einer Kraftmessung K(H) die gesuchte Magnetisierungskurve I(H). Dieses Verfahren haben wir bei allen Messungen angewandt. Die Differentiation ersetzten wir durch Errechnung der Differenzenquotienten

$$\frac{K(H_{n-1}) - K(H_n)}{H_{n-1} - H_n}$$

aus den Meßwertepaaren. Die so berechneten Differenzenquotienten wurden jeweils der Mitte der zugehörigen H - Intervalle zugeordnet. Der dadurch mögliche Fehler war immer weitaus kleiner als die Meßgenauigkeit.

Wie bereits erwähnt, ist dieses Verfahren zur Bestimmung der Magnetisierung nur anwendbar, wenn diese eine eindeutige Funktion von H ist. Das trifft insbesondere dann nicht zu, wenn magnetische Hysterese auftritt, wie es bei der Ausscheidung größerer Teilchen möglich ist und auch bei Gold-Kobalt-Legierungen von uns gefunden wurde. In diesem Fall liefert die Auswertungsmethode auch nicht annähernd richtige Werte für die Magnetisierung.

2.3 Die Bestimmung der Teilchengröße

Die unter unseren Versuchsbedingungen ausgeschiedenen Kobalt-Bereiche waren ausnahmslos so klein, daß sie sich kollektiv-paramagnetisch verhielten. Ihre Sperrtemperatur lag also weit unterhalb der Meßtemperatur. Anderenfalls hätten wir eine starke magnetische Hysterese finden müssen (16, 17), die sich in unserer Meßanordnung sehr empfindlich hätte nachweisen lassen. Bei einer remanent magnetisierten Probe würde sich beim Kommutieren der Feldrichtung auch die Kraftrichtung bei kleinen Feldstärken umkehren. Diesen Effekt haben wir an unseren Kupfer-Kobalt-Legierungen nie beobachtet und sind daher berechtigt, anzunehmen, daß die Langevin-Funktion (Gleichung 1) die Magnetisierung unserer Proben richtig beschreibt und daher zur Bestimmung von N und p (bzw. v) benutzt werden kann. Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit, die von der Streuung der Teilchengröße herrühren, werden im folgenden ausführlich behandelt.

Das erste Glied der Reihenentwicklung der Langevin-Funktion ist linear in H und von der Form:

6) $$I = \frac{N \cdot p^2}{3 \cdot k \cdot T} H$$

Durch H dividiert, ergibt Gleichung 6) das Curie'sche Gesetz für Kollektivparamagnetismus. Diese Näherung gilt annähernd bis $\frac{p \cdot H}{k \cdot T} = 1$. Sie enthält nur eine Konstante $(N \cdot p^2)$, und es ist daher nicht möglich, aus ihr N und p gleichzeitig zu bestimmen. Daher können wir als untere Grenze für die Ermittlung der Teilchengröße den Wert 1 für $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ angeben. Das entspricht bei Zimmertemperatur und einer Maximalfeldstärke von 20.000 Oersted, die wir erreichen konnten, einer unteren noch bestimmbaren Größe von $p = 2 \cdot 10^{-18}$ Gauß $\cdot$ cm^3. Aus $p = I_{sp} \cdot v$ folgt mit $I_{sp} = 1.200$ Gauß ein noch bestimmbares Mindestvolumen von ~ 1.600 Å^3, entsprechend einem Würfel von 12 Å Kantenlänge. Mit größerem technischen Aufwand (tiefe Meßtemperatur und höhere Feldstärke) würden sich noch wesentlich kleinere Teilchen erfassen lassen.

Für kleine Werte von $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ und damit kleine Abweichungen der Magnetisierungskurve von der ersten Näherung der Langevin-Funktion hat KNAPPWOST (18) die "Argumentmethode" zur Bestimmung von p vorgeschlagen. Sie benutzt neben dem immer gut meßbaren Anstieg des linearen Teiles der Magnetisierungskurve eine bestimmte, möglichst große Abweichung der gemessenen Magnetisierung vom linearen Verlauf. Neben $\frac{N \cdot p^2}{3 \cdot k \cdot T}$ wird also

7) $$\Delta = \frac{N \cdot p \left[\frac{p \cdot H}{3 \cdot k \cdot T} - L\left(\frac{p \cdot H}{k \cdot T}\right)\right]}{N \cdot p \left(\frac{p \cdot H}{3 \cdot k \cdot T}\right)}$$

Die rechte Seite der Gleichung 7) läßt sich berechnen, sie ist eine Funktion nur von $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$. Ihre Umkehrfunktion :

$$\frac{p \cdot H}{k \cdot T} = \varphi(\Delta) \quad \text{ergibt:}$$

8) $$p = \varphi(\Delta) \cdot \frac{K \cdot T}{H}$$

Da rechts nur bekannte Größen stehen, läßt sich p nun bestimmen. Wir haben diese Methode in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung kleiner p-Werte benutzt.

Für größere Teilchen, deren Langevin-Argument $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ den Wert 3 übersteigt, läßt sich mit Vorteil ein von BEAN und JAKOBS (19) vorgeschlagenes Verfahren anwenden. Für $\frac{p \cdot H}{k \cdot T} \geq 3$ wird das Ctgh-Glied der Langevin-Funktion annähernd = 1, und für die Magnetisierung gilt in diesem Bereich:

9) $$I = N \cdot p \cdot \left[1 - \frac{k \cdot T}{p \cdot H}\right]$$

I gegen 1/H aufgetragen, ergibt also eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt wegen 1/H = O, H = ∞, der Sättigungsmagnetisierung N·p entspricht. Andererseits erhält man aus dem Abszissenabschnitt wegen

$$I = N \cdot p \cdot \left[1 - \frac{k \cdot T}{p \cdot H}\right] = O, \quad \frac{1}{H} = \frac{p}{k \cdot T}$$

das magnetische Moment P der Teilchen.

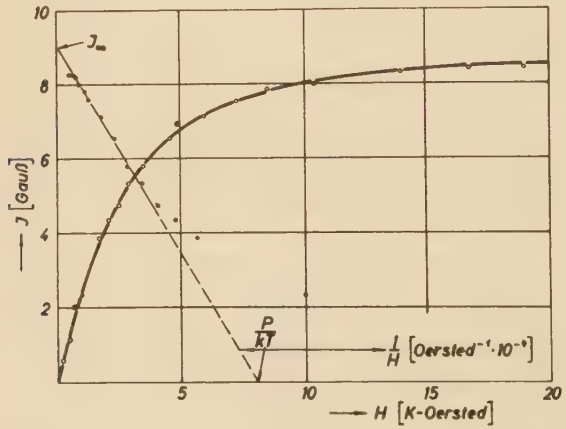

Bild 2

Magnetisierung I als Funktion der Feldstärke H. Probe 1,00 % Co. Getempert 120 Minuten bei 500°C. I gegen 1/H ergibt eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt die Sättigungsmagnetisierung, deren Abszissenabschnitt das magnetische Moment p ergibt.

2.4 Der Einfluß einer Größenverteilung der magnetischen Momente

Die Betrachtungen des vorigen Abschnitts gelten nur dann streng, wenn die ausgeschiedenen Teilchen alle gleich groß und daher ihre magnetischen Momente vom gleichen Betrag p sind. Es ist nun eine Betrachtung über die Fehlermöglichkeiten notwendig, wenn, wie zu erwarten ist, diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Die Magnetisierungsfunktion nimmt dann die allgemeine Form an:

10) $$I = \sum_{i} p_i \cdot L\left[\frac{p_i \cdot H}{k \cdot T}\right]$$

[Die Summe erstreckt sich über alle p_i in einem cm^3.

Gilt für alle p_i $\frac{p_i \cdot H}{k \cdot T} > 3$, so ist nach Gleichung 9):

11) $$I = \sum_{i} p_i \cdot \left[1 - \frac{k \cdot T}{p_i H}\right] = \sum_{i} p_i - \frac{N \cdot k \cdot T}{H} \quad \text{oder:}$$

$$I = N \cdot \bar{p} - \frac{N \cdot k \cdot T}{H} = N \cdot \bar{p} \cdot \left[1 - \frac{k \cdot T}{\bar{p} \cdot H}\right]$$

Die Auswertung nach BEAN und JAKOBS liefert also den arithmetischen Mittelwert der magnetischen Momente.

Im Gültigkeitsbereich des Curie'schen Gesetzes, also bei genügend kleinen Feldstärken ($\frac{p_i \cdot H}{k \cdot T} < 1$ für alle p_i) heißt die der Gleichung 10) entsprechende Magnetisierungsfunktion:

12) $$I = \sum_{i} \frac{p_i^2 \cdot H}{3 \cdot k \cdot T} = N \cdot \overline{p^2} \, \frac{H}{3 \cdot k \cdot T}$$

Daraus folgt für die Steigung des linearen Teils der Magnetisierungskurve:

13) $$\frac{dI}{dH} = N \, \frac{\overline{p^2}}{3 \cdot k \cdot T}$$

Die Streuung der Größe der Momente ist definiert als:

$$\sigma = \sqrt{\sum_i \frac{(p_i - \bar{p})^2}{N}}$$

Wegen $\sum_i (p_i - \bar{p})^2 = \sum_i p_i^2 - 2 \sum_i p_i \cdot \bar{p} + N \cdot \bar{p}^2 =$

$$= \sum_i p_i^2 - N \cdot \bar{p}^2 = N \cdot \overline{p^2} - N \cdot \bar{p}^2$$

wird $$\sigma^2 = \frac{N \cdot \overline{p^2} - N \cdot \bar{p}^2}{N}$$ und

14) $$\left(\frac{\sigma}{\bar{p}}\right)^2 = \frac{N \cdot \overline{p^2}}{N \cdot \bar{p}^2} - 1$$

Es läßt sich also die Streuung der Größe der magnetischen Momente errechnen, wenn $\bar{p}$ bekannt ist, wenn also die Teilchen so groß sind, daß die Näherung der Gleichung 11) gilt. Denn das Verhältnis $\frac{N \cdot \overline{p^2}}{N \cdot \bar{p}^2}$ ist gleich dem Verhältnis der Anfangssteigung der gemessenen Magnetisierungskurve (Gleichung 13) zu der Anfangssteigung der Langevin-Funktion mit den Parametern N und $\bar{p}$ (Gleichung 6). Die Magnetisierungskurve würde diese Form zeigen, wenn alle Momente gleich $\bar{p}$ wären.

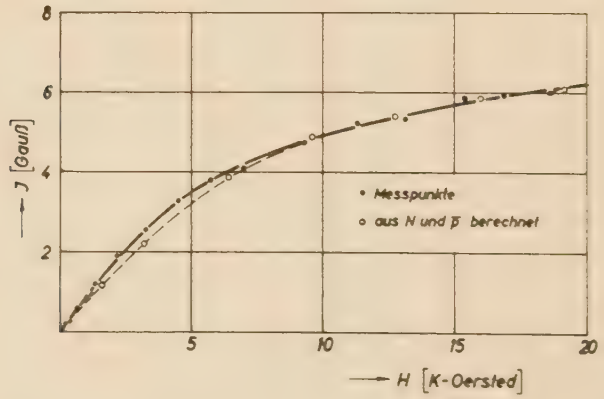

Bild 3
Magnetisierung I als Funktion der Feldstärke H. Probe 1,00 % Co. Getempert 10 Minuten bei 500° C. Die Anfangssteigung der gemessenen und der aus N und p berechneten Kurve ergibt nach Gl. 14) die Streuung der Teilchengröße.

Es bleibt noch zu zeigen, welchen Mittelwert die Argumentmethode nach KNAPPWOST liefert. Da es umständlich ist, dies in voller Allgemeinheit durchzuführen, beschränken wir uns auf kleine Abweichungen vom gradlinigen Verlauf der Magnetisierungskurve, die durch das zweite Glied der Reihenentwicklung der Langevin-Funktion angenähert werden, und schreiben daher:

15) $$I = N \cdot p \cdot \left[\frac{p \cdot H}{3 \cdot k \cdot T} - \frac{p^3 \cdot H^3}{45 \cdot k^3 \cdot T^3} \right]$$

Für Δ(Gleichung7) erhalten wir damit nach kurzer Rechnung:

16) $$\Delta = \frac{p^2 \cdot H^2}{15 \cdot k^2 \cdot T^2}$$

Dies gilt für Momente einheitlicher Größe. Liegt eine Verteilung vor, so gilt anstatt Gleichung 15):

17) $$I = \sum_i p_i \cdot \left[\frac{p_i \cdot H}{3 \cdot k \cdot T} - \frac{p_i^3 \cdot H^3}{45 \, k^3 \cdot T^3} \right]$$

und anstatt Gleichung 16) erhält man:

$$\Delta = \frac{\overline{p^4} \cdot H}{\overline{p^2} \cdot 15 \cdot k \cdot T}$$

Der Vergleich mit Gleichung 16) zeigt, daß $\sqrt[2]{\frac{\overline{p^4}}{\overline{p^2}}}$ der Wert ist, den die Argumentmethode für kleine $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ liefert. Dieser Wert kann bei ungünstiger Form der Verteilungsfunktion der p_i wesentlich vom Mittelwert abweichen. Ähnlich kann man zeigen, daß für sehr große Werte von $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ die Argumentmethode den Wert $\frac{\overline{p^3}}{\overline{p}}$ für p ergibt, der wesentlich näher am Mittelwert liegt als ersterer. Den arithmetischen Mittelwert erhält man in keinem Fall. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, ob der mit Hilfe der Argumentmethode errechnete Wert für p wesentlich vom wahren Wert abweicht. Da $\sqrt[2]{\frac{\overline{p^4}}{\overline{p^2}}}$ größer ist als $\frac{\overline{p^3}}{\overline{p}}$, letzterer der Grenzwert für große $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ ist, muß der aus verschiedenen Wertepaaren

(△, H) errechnete Wert für p, gegen H aufgetragen, monoton fallen. Ist das nicht der Fall, so gilt $\sqrt{\overline{p^2}} = \overline{p^2}$, und das ist nur dann möglich, wenn alle $p_i = p$ sind, d.h. wenn keine Verteilung vorliegt. Umgekehrt kann man aus einem starken Abfall der errechneten p-Werte im p - H - Diagramm auf eine ungünstige Verteilung der p_i schließen. Über den Mittelwert $\overline{p}$ läßt sich dann nur aussagen, daß er kleiner ist als jeder mit Hilfe der Argumentmethode errechnete Wert.

Wir haben weiter versucht, aus der gemessenen Magnetisierungskurve die Verteilungsfunktion der p_i zu berechnen. In Gleichung 10) läßt sich die Summation durch ein Integral ersetzen, da die Anzahl N der Teilchen sehr groß ist (10^{15}—$10^{18} \cdot cm^{-3}$). Die gesuchte Verteilungsfunktion sei f(p). Dann ist dN = f(p) dp die Zahl der Momente einer Größe zwischen p und p + dp. Ihr Beitrag zur Magnetisierung ist:

$$dI = p \cdot f(p) \cdot dp \cdot L\left(\frac{p \cdot H}{k \cdot T}\right).$$

Der Beitrag aller Teilchen zur Magnetisierung ist dann:

$$I(H) = \int_0^\infty L\left(\frac{p \cdot H}{k \cdot T}\right) \cdot p \cdot f(p)\, dp.$$

Diese Integralgleichung für $p \cdot f(p)$ suchten wir näherungsweise dadurch zu lösen, daß wir p f(p) durch eine Treppenfunktion ersetzten:

$$p \cdot f(p) = A\Big|_0^{p_1} \; ; = B\Big|_{p_1}^{p_2} \; ; = C\Big|_{p_2}^{p_3} \; \ldots .$$

Die Näherung ist umso besser, je dichter die p_1, p_2, . . . liegen. Die Rechnung führt auf ein lineares Gleichungssystem mit so vielen Unbekannten, als Treppenstufen eingeführt wurden. Wir haben ein Gleichungssystem mit 20 Unbekannten aufgestellt und von einem elektronischen Rechenautomaten lösen lassen. Es zeigte sich dabei, daß dieses Verfahren nur dann zum Erfolg führen kann, wenn die Magnetisierungskurve auf mindestens 1 ‰ genau vorliegt. Diese Genauigkeit konnten wir nicht erreichen und haben daher dieses Problem nicht weiter verfolgt.

2.5 Besondere Formen der Verteilungsfunktionen

Häufig ergaben unsere Messungen an Proben, die bei tiefer Temperatur getempert waren, Magnetisierungskurven der Form, wie sie Bild 4) wiedergibt.

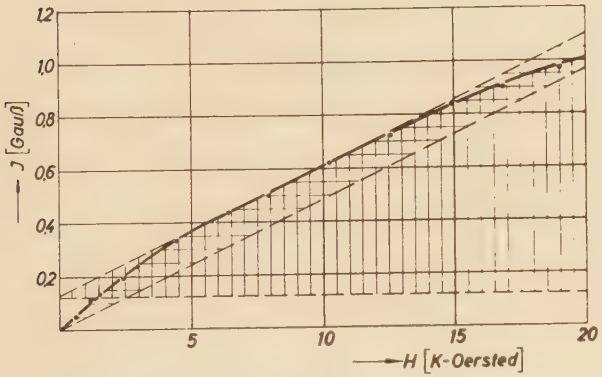

Bild 4
Magnetisierungskurve der Probe mit 0,75 % Co, 60 Minuten bei 470° C getempert. Es sind zwei Langevin-Funktionen überlagert. Die senkrecht schraffierte Fläche entspricht der Magnetisierungskurve kleiner Teilchen, während die waagerecht schraffierte großen Teilchen zugeordnet ist. Die Superposition beider Flächen ergibt die gemessene Magnetisierungskurve.

Eine solche Magnetisierungskurve kommt offenbar durch Überlagerung zweier Langevin-Funktionen mit sehr verschiedenem Parameter p zustande. Es müssen daher zwei Gruppen von Teilchen mit sehr unterschiedlicher Größe vorhanden sein. Denn das Auftreten eines zweiten linearen Stückes in der Magnetisierungskurve kann nur so gedeutet werden, daß die Teilchen mit großem p schon bis zur Sättigung magnetisiert sind, während für die kleinen Teilchen das Langevin-Argument $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ kleiner als 1 ist und somit ihre Magnetisierungskurve noch geradlinig verläuft. In Bild 4) ist angedeutet, wie sich die

den beiden Gruppen von Teilchen zugeordneten Magnetisierungskurven trennen lassen. Man sieht leicht ein, daß aus der Überlagerung der beiden die gemessene Magnetisierungskurve hervorgeht. Auf diese Weise lassen sich N und p für jede Gruppe gesondert bestimmen, wenn nicht, was häufig der Fall war, die kleinen Momente überhaupt zur Messung zu klein waren. Das ist der Fall, wenn ihre Linearausdehnung weniger als 12 Å betrug (vgl. S. 9).

Wir interessierten uns für die Kinetik der Entstehung und des Wachstums b e i d e r Arten von Teilchen. Aus diesem Grunde haben wir das etwas langwierige Verfahren der Berechnung der Magnetisierungskurve aus der gemessenen Kraftkurve K (H) angewandt; anderenfalls hätte man ebenso an Gleichung 4) die Integration durchführen können und erhalten:

$$K = q \cdot \int_0^H I(H) \cdot dH = q \cdot N \cdot p \cdot \int_0^H L\left(\frac{p \cdot H}{k \cdot T}\right) \cdot dH$$

$$K = N \cdot q \cdot k \cdot T \cdot \ln \frac{\operatorname{Sin} \frac{p \cdot H}{k \cdot T}}{\frac{p \cdot H}{k \cdot T}};$$

ebenfalls eine Gleichung mit zwei Parametern N und p, die man auf diese Art auch ohne die umständliche Differentiation der Funktion K(H) hätte berechnen können. Die Trennung der beiden Gruppen von Teilchen aber ist auf diesem Wege nicht ohne weiteres möglich.

3. Herstellung und Wärmebehandlung der Proben

Es wurden Kupfer-Kobalt-Legierungen mit 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 und 1,25 % Co hergestellt. Ausgangsmaterial war Elektrolytkupfer hohen Reinheitsgrades und Kobalt mit etwa 0,5 % Verunreinigungen. Das Mengenverhältnis der Komponenten legten wir durch Einwaage fest. Zuerst wurde das Kupfer in einem Graphit-Tiegel erschmolzen. Die Schmelze war mit Borax abgedeckt, das nicht nur als Luftabschluß diente, sondern auch etwa in der Schmelze gelöstes Kupferoxyd binden sollte. Die Schmelze wurde mehrere Minuten lang gerührt, um eine möglichst vollständige Desoxydation des Kupfers zu erreichen und damit zu verhindern, daß das später eingebrachte Kobalt als das unedlere Metall den Sauerstoff bindet und so zum Teil nicht mehr in metallischer Form vorliegt. Erst danach gaben wir das Kobalt in Form eines massiven Stückes zu. Es löste sich in der Schmelze sehr schnell auf, wie sich mit dem Rührstab (Pythagoras-Masse) gut verfolgen ließ. Nach vollständiger Auflösung des Kobalts wurde die Schmelze noch eine weitere Minute kräftig gerührt, sodann der Tiegelinhalt unter Leuchtgasatmosphäre in eine massive Graphit-Kokille gegossen. Da jeweils immer nur 20 bis 30 g Legierung erschmolzen wurden, erstarrte die Schmelze in der gut wärmeleitenden Kokille augenblicklich. Damit war eine Ungleichförmigkeit der Konzentrationsverteilung des Kobalt (Seigerung) ausgeschlossen. Die Entstehung eines Lunkers konnte durch passende Wahl der Kokillenform vermieden werden.

Die erstarrten Barren von etwa 1 cm^2 Querschnitt und 4 cm Länge waren nach dem Guß metallisch blank. Ihr Gewicht entsprach nach gelungenem Gießen der Einwaage auf meist 1 mg genau. Wir glauben, daraus schließen zu dürfen, daß der wirkliche Gehalt der Proben an metallischem Kobalt der Einwaage entspricht und haben auf eine chemische Analyse der Legierungen verzichtet.

Die Barren wurden in einer Profilwalze zu zylindrischen Stäbchen von 3 mm Durchmesser ausgewalzt. Zur Messung verwandten wir Zylinder von 5 cm Länge. Um eventuell anhaftende Eisenspäne zu entfernen, haben wir die Stäbchen in Salpetersäure abgeätzt. Danach folgte eine einstündige Glühung der Proben im mit Methylalkohol gesättigten Argonstrom, um homogene Kupfer-Kobalt-Mischkristall-Legierungen zu erzielen. Die Proben wurden von der Glühtemperatur in Salzwasser abgeschreckt. Wir erreichten dadurch, daß Proben mit Kobalt-Gehalten bis zu 0,75 % nach der Abschreckung homogen blieben. Legierungen mit 1 % Kobalt und darüber zeigten Anfänge einer Kobalt-Ausscheidung, die sich durch Messung der magnetischen Suszeptibilität nachweisen ließ (Bild 5).

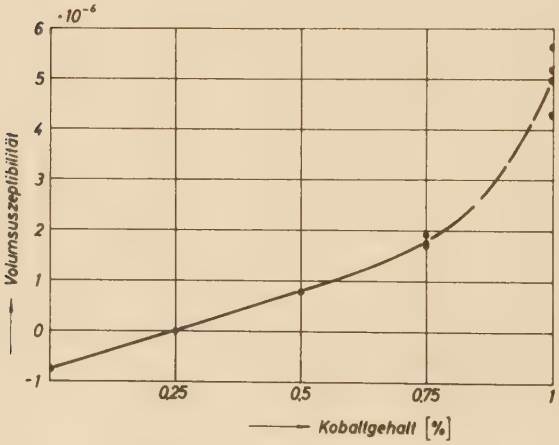

Bild 5

Volumensuszeptibilität homogener Cu-Co-Legierungen als Funktion des Kobalt-Gehaltes. Der scharfe Anstieg und die große Streuung der Suszeptibilitätswerte von Legierungen mit mehr als 0,75 % Co weisen auf eine beginnende Kobalt-Ausscheidung hin.

Wir haben daher Legierungen mit 1 % Kobalt und mehr dann nicht verwenden können, wenn die Anfangsstadien der Ausscheidung untersucht werden sollten.

Infolge der Homogenisierung verschwand die vom Walzen der Proben herrührende Textur vollkommen. Nach dem Glühen war das Korn sehr grob (ca. 1 mm) und ohne Orientierung.

Die anschließende Wärmebehandlung der Proben wurde bei Temperaturen durchgeführt, bei denen die Löslichkeitsgrenze des Kobalt in Kupfer unterschritten war. Sie führte zur Entmischung der Legierungen unter Ausscheidung feinster ferromagnetischer Kobaltteilchen, deren Untersuchung wir uns zur Aufgabe gesetzt hatten. Auch nach dieser Wärmebehandlung (Temperung) wurden die Proben in Salzwasser abgeschreckt.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Die magnetischen Messungen der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Art wurden an Proben mit 0,25, 0,50, 0,75 und 1,00 Gew. % Kobalt durchgeführt und daraus Anzahl und Größe der ausgeschiedenen Kobaltteilchen ermittelt. Da uns insbesondere der zeitliche Verlauf des Ausscheidungsvorganges interessierte, haben wir bei allen Meßreihen die Temperzeit variiert.

4.1 Messungen an kaltverformten Proben

Bei Proben mit 0,25 % Co ließ sich nach beliebig langer Temperung, gleichgültig bei welcher Temperatur diese durchgeführt wurde, keine Ausscheidung von Kobalt nachweisen, obwohl die Löslichkeit von Kobalt in Kupfer erst bei 550° C 0,25 % beträgt (20 ; 21). Offenbar reicht die Übersättigung dieser Proben nicht zur Bildung von Kristallisationskeimen für die Kobalt-Phase aus. Man kann aber Keime durch plastische Verformung der Proben schaffen. Das zeigen die Ergebnisse unserer Messungen an Proben mit 0,25 % Kobalt-Gehalt, die Bild 6 wiedergibt.

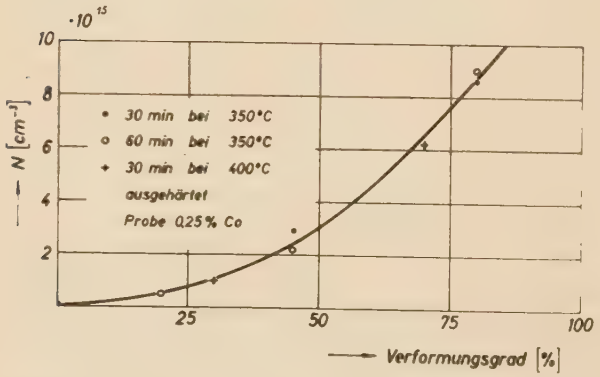

Bild 6

Die Konzentration der Kobalt-Teilchen (N) in Abhängigkeit von der Verformung der Proben. Die Parameter-Temper-Zeit und -Temperatur beeinflussen die Teilchenkonzentration nicht. Erst die Verformung ermöglicht die Ausscheidung.

Die Proben wurden vor der Wärmebehandlung verschieden stark verformt. Wir haben sie durch Walzen in der Länge gestreckt. Die in Bild 6) angegebenen Verhältniszahlen der Verformung beziehen sich auf diese Längenänderung $\Delta l/l$. Nach der Verformung wiesen die Proben magnetisch keine Änderung auf. Erst die anschließende Temperung führte zur Ausscheidung der Kobaltteilchen. Es zeigte sich, daß die Anzahl der ausgeschiedenen Bereiche sehr stark mit dem Verformungsgrad wächst, dagegen sowohl von der Dauer der Temperung als auch von der Temperatur, bei welcher die Wärmebehandlung durchgeführt wurde, in dem untersuchten Bereich praktisch nicht beeinflußt wird. Wir sehen also, daß bei kleiner Übersättigung erst durch eine Verformung die spätere Ausscheidung bei erhöhter Temperatur ermöglicht wird. Es liegt nahe zu vermuten, daß eine bestimmte durch die Verformung hervorgerufene Art von Gitterfehlern die Keimbildung erleichtert. Diese Deutung erklärt die Abhängigkeit der Konzentration der ausgeschiedenen Kobaltteilchen allein vom Verformungsgrad.

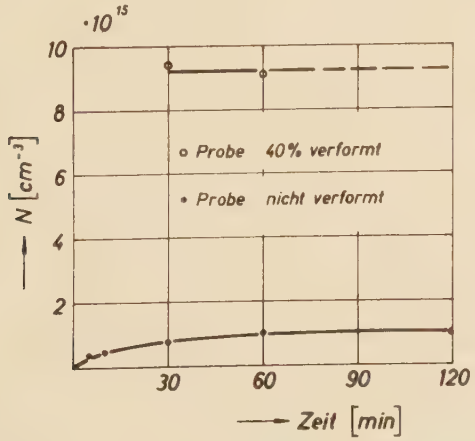

Bild 7

Teilchenkonzentration in Abhängigkeit von der Temperzeit. Probe mit 0,5 % Kobalt bei 400°C getempert. Eine vorherige Kaltverformung beschleunigt den Entmischungsprozeß.

Auch bei Proben mit höherem Kobaltgehalt, die auch ohne Kaltverformung eine begrenzte Ausscheidung zeigen, wird durch die Verformung die Entmischung wesentlich beschleunigt (siehe Bild 7).

Besonders überraschend war für uns das Ergebnis, daß bei allen Proben, unabhängig von Verformungsgrad, Entmischungstemperatur und Dauer der Temperung, annähernd die gleiche Größe der magnetischen Momente der Teilchen gemessen wurde. Wir werden im nächsten Abschnitt diesen Punkt ausführlicher erörtern.

4.2 Messungen an Proben, deren Entmischung unterhalb 500°C durchgeführt wurde

Die Unterscheidung zwischen einer tiefen ($\leq 500°C$) und einer hohen Temperatur ist für die Wärmebehandlung unserer Proben insofern sinnvoll, als unterhalb der genannten Temperaturgrenze besondere Phänomene auftreten, die bei höherer Temperatur nicht mehr beobachtet werden. Nach einer Temperung unterhalb 500°C zeigten unsere Proben ausnahmslos Magnetisierungskurven von dem Typ, der in Abschnitt 2.5 behandelt worden ist. Es scheiden sich also Kobaltteilchen zweier verschiedener Größenklassen aus, und zwar sowohl bei Proben mit 0,50 und 0,75 als auch bei Proben mit 1 % Kobaltgehalt. Weiter fanden wir, daß das Volumen der "großen" Teilchen unabhängig von Temperatur und Dauer der Temperung immer das gleiche ist. Auch die Kobalt-Konzentration beeinflußt das Volumen der großen Ausscheidungen nicht; es betrug bei allen Messungen zwischen 2 und $3 \cdot 10^4$ Å^3. Eine Abschätzung ergibt, daß die großen Teilchen, die schon nach spätestens 5 Minuten (kürzeste Temperzeit) ihre endgültige Größe erreicht haben, mindestens 100-mal schneller wachsen müssen als die kleinen Bereiche. Es muß also dem Wachstum der großen Bereiche ein anderer Mechanismus der Diffusion der Kobaltatome zugrunde liegen als der, der das Wachstum der kleinen Teilchen ermöglicht. Wir müssen annehmen, daß der Trans-

port von Kobalt zu den großen Teilchen durch Diffusion über linien- oder flächenhafte Gitterfehlstellen hinweg erfolgt, an welchen die großen Teilchen ihren Platz haben müssen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die Ausscheidungen der verformten Proben sowohl hinsichtlich ihrer Größe als auch ihres Wachstumverlaufes von der gleichen Art sind wie die hier betrachteten großen Teilchen. Da in den verformten Proben Gitterfehler der genannten Art wesentlich häufiger sein dürften als in weichgeglühten Proben, ist die bevorzugte Ausscheidung nach einer Kaltverformung verständlich.

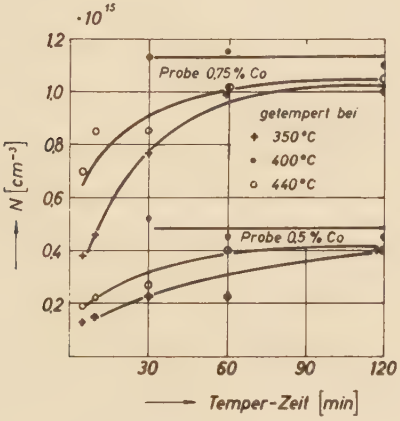

Bild 8

Konzentration der "großen" Teilchen in Abhängigkeit von der Entmischungsdauer. Volumen der Teilchen ist konstant = $2 \cdot 10^4$ Å^3. N strebt einem Endwert zu, der nur von der Co-Konzentration abhängt.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal weisen die hier betrachteten großen Teilchen mit den im vorigen Abschnitt besprochenen Ausscheidungen an verformten Proben auf. Ihre Anzahl ist im wesentlichen nur von der Kobalt-Konzentration abhängig (siehe Bild 8). Zwar nimmt bei tiefen Temperaturen die Anzahl der großen Bereiche mit der Temperzeit noch zu, scheint aber unabhängig von der Temperatur der Wärmebehand-

lung dem gleichen Endwert zuzustreben. Da die Teilchen sehr schnell ihre endgültige Größe erreicht haben, muß der recht langsame Anstieg der Teilchenkonzentration notwendig darauf zurückgeführt werden, daß an den zur Keimbildung notwendigen Gitterfehlstellen die Teilchen erst nach endlicher Zeit entstehen, dann aber sehr schnell zu ihrer endgültigen Größe anwachsen. Bei höheren Kobalt-Konzentrationen sind offenbar mehr Fehlstellen zur Keimbildung befähigt, eine Beobachtung, die wir auch bei den verformten Proben machten. Auch diese zeigten bei höherer Kobaltkonzentration eine stärkere Ausscheidung (vgl. Bild 6 und 7).

Wir versuchen jetzt, eine Deutung des Befundes zu geben, daß die großen Teilchen schon nach wenigen Minuten ihre endgültige Größe erreichen und danach nicht mehr weiter wachsen. Eine Verarmung des Mischkristalls an Kobalt tritt erst wesentlich später merklich in Erscheinung, so daß dies als Erklärung für die Wachstumshemmung der großen Teilchen nicht in Betracht kommt. Wir sahen vorher, daß für das anfänglich schnelle Wachstum der großen Bereiche eine Diffusion des Kobalt über ausgedehnte Fehlstellen angenommen werden muß. Die Diffusion im ungestörten Gitter ist, da sie durch Platzwechselmechanismen vonstatten geht, verhältnismäßig langsam, so daß die Umgebung solch ausgedehnter Fehlstellen schnell an Kobalt verarmt. Aus dem ungestörten Kristall diffundieren die Kobaltatome nur sehr langsam nach. In der unmittelbaren Umgebung der Kobaltteilchen selbst und der Gitterstörungen, auf denen diese sich befinden, wird die Gleichgewichtskonzentration schnell erreicht. Der Mischkristall ist dort nicht mehr übersättigt. Die an Kobalt verarmte Umgebung des ausgeschiedenen Kobaltteilchens ist damit ein Keim zur Ausscheidung der an Kupfer reichen Phase, die dann weiter in den noch übersättigten Mischkristall hineinwächst und nach einiger Zeit die Kobaltausscheidungen allseitig umgibt. Das ist möglich, da die Rekristallisationstemperatur des Kupfers verhältnismäßig tief liegt und bei den von uns angewandten

Entmischungstemperaturen eine Rekristallisation merklich in Erscheinung treten kann (HANEMANN 22). Da in der ausgeschiedenen kupferreichen Phase kein Konzentrationsgefälle für Kobalt vorhanden ist, (denn in ihr stellt sich die Gleichgewichtskonzentration ein), kann in dieser Phase keine Diffusion des Kobalts mehr stattfinden, und die Teilchen wachsen nicht weiter.

Diese Annahme würde auch das eigenartige Versuchsergebnis erklären, daß die großen Teilchen unabhängig von den Versuchsparametern annähernd die gleiche Größe haben. Denn kleine Ausscheidungen haben auf Grund ihrer größeren spezifischen Oberfläche eine größere Löslichkeit, als dem Gleichgewicht entspricht. Daher kann sich die Gleichgewichtskonzentration in der Umgebung der Ausscheidungen erst dann annähernd einstellen, wenn diese schon so groß sind, daß der erwähnte Oberflächeneffekt nicht mehr stark ins Gewicht fällt. Da weiter nach der obigen Annahme die Gleichgewichtskonzentration in der Umgebung der Ausscheidungen zur Bildung der kupferreichen Phase notwendig ist, erklärt sich so die Wachstumshemmung der großen Teilchen, nachdem sie eine bestimmte Größe erreicht haben.

Die Entstehung der "kleinen" Teilchen läßt sich im einzelnen häufig darum nicht verfolgen, weil ihre magnetischen Momente p so klein sind, daß deren Langevin-Argument $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ auch bei den höchsten bei uns erreichbaren Feldstärken noch dem geradlinigen Teil der Magnetisierungskurve zugeordnet ist und daher aus den im vorigen dargelegten Gründen die Bestimmung der magnetischen Momente nicht möglich ist. Nach einer Temperung bei tiefen Temperaturen war dies in der Regel der Fall. Die Bilder 9) und 10) zeigen hierfür Beispiele. Wohl kann man aus dem mit der Zeit wachsenden Anstieg der Magnetisierungskurven in ihrem liniaren Teil darauf schließen, daß eine Ausscheidung "kleiner" Kobaltbereiche stattgefunden hat. Über deren Anzahl sind hingegen keine Aussagen möglich, für ihre Größe läßt sich lediglich als obere Grenze 12 Å Durchmesser angeben,

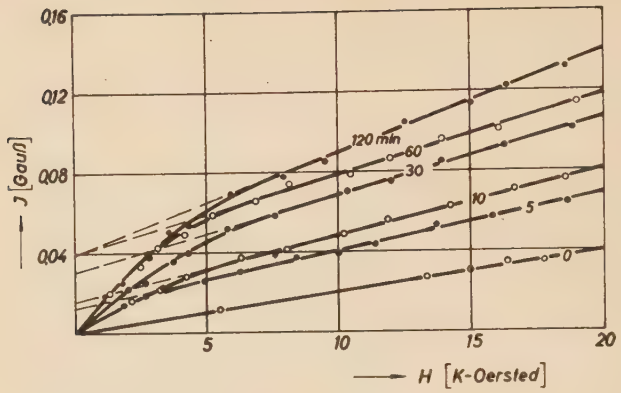

Bild 9

Magnetisierungskurven der Proben mit 0,75 % Co. Parameter: Temper-Zeit. Getempert bei 350°C. Die Magnetisierungskurven der "kleinen" Teilchen sind geradlinig und lassen daher keine Bestimmung der Teilchengröße zu.

die aus der Bedingung $\frac{p \cdot H}{k \cdot T}$ 1 mit H = 20.000 Oersted folgt, wie im Abschnitt 2.3 beschrieben ist.

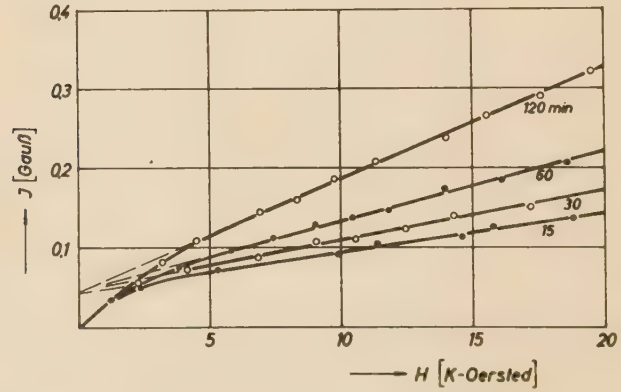

Bild 10

Magnetisierungskurven der Proben mit 0,75 % Co; getempert bei400°C. Parameter Temper-Zeit.

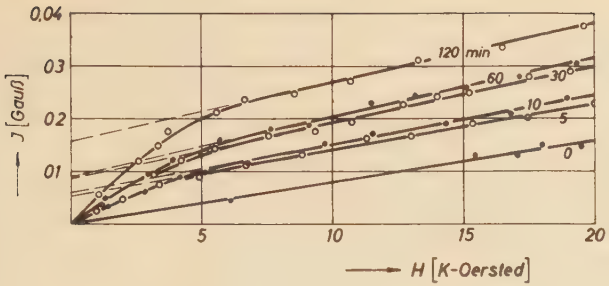

Bild 11

Magnetisierungskurven der Proben mit 0,50 % Co. Getempert bei 350°C. Parameter Temper-Zeit. Der Anstieg des linearen Teils der Magnetisierungskurven ändert sich mit der Zeit nicht: Es werden keine "kleinen" Teilchen ausgeschieden.

In Bild 11) sind die Ergebnisse einer Meßreihe wiedergegeben, die mit Proben von 0,50 % Kobaltgehalt nach einer Temperung bei 350° C durchgeführt wurde. In dieser Probe hat praktisch keine Ausscheidung der "kleinen" Teilchen stattgefunden, denn die linearen Bereiche der Magnetisierungskurven sind fast parallel. Ihr Anstieg rührt von dem überlagerten Paramagnetismus der gelösten Kobaltatome her, wie ein Vergleich mit dem Anstieg der homogenisierten Probe (Temper-Zeit = 0) zeigt. Nur "große" Teilchen werden ausgeschieden.

Erst nach einer Temperung bei 440° C werden auch die kleinen Teilchen so groß, daß sich ihr Volumen und ihre Konzentration bestimmen läßt, daß also ihre Magnetisierungskurve die Form annimmt, die in Bild 4) gezeigt ist. Bild 12) und 13) zeigen das Ergebnis der Berechnung von N und p für Proben, die verschieden lange Zeit bei 440°C bzw. 470°C getempert worden sind. Sowohl die Anzahl als auch die Größe der Teilchen nimmt mit der Zeit bis zu einem Sättigungswert zu, der das Ende der Entmischung und die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration anzeigt.

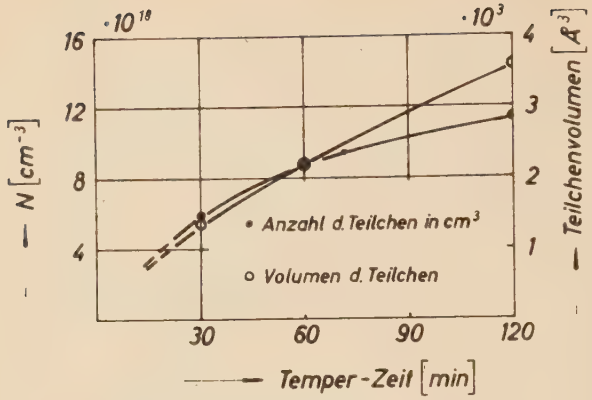

Bild 12
Teilchenvolumen und -konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 0,75 % Co. Getempert bei 440° C.

Es ist überraschend, daß auch die Teilchenzahl bis zum Ende der Entmischung ständig anwächst, während die Kobaltkonzentration schon stark abgenommen hat. Nach

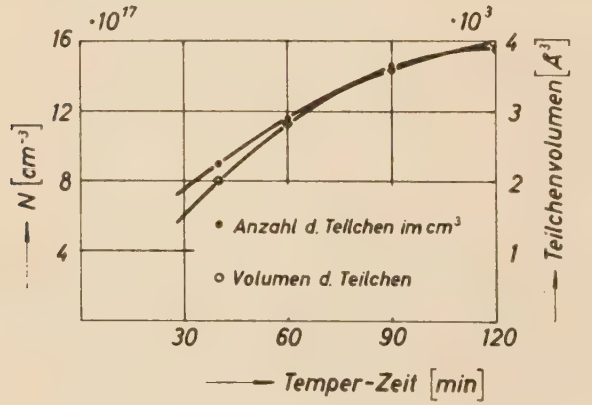

Bild 13

Teilchenvolumen und -konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 0,75 % Co. Getempert bei 470° C. Bis zur vollständigen Entmischung steigt die Teilchenzahl an.

DEHLINGER (23) kann die Keimbildung bei der Entmischung eines metallischen Mischkristalls nicht aus Schwankungen der Konzentration der sich ausscheidenden Komponente erklärt werden. Denn es läßt sich zeigen, daß ein Keim aus bis zu 100 Atomen bestehen muß, um stabil zu sein. Daher ist eine spontane Bildung von Keimen im ungestörten Mischkristall äußerst unwahrscheinlich. Es müssen also auch die Keime, die zur Bildung der kleinen Teilchen führen, in ihrer Entstehung an Gitterfehler gebunden sein. Diese Gitterfehler sind sicher anderer Art als die, die das Wachstum der großen Teilchen verursachen, insbesondere wird ihnen die linien- oder flächenhafte Ausdehnung fehlen, die die Diffusion begünstigt. Man muß annehmen, daß solche Gitterfehler, die zu Beginn der Entmischung nicht als Keimzentren gewirkt haben, bei wesentlich geringerer Kobalt-Übersättigung gegen Ende der Entmischung erst recht nicht mehr wirksam sind. Man sollte also erwarten, daß die Teilchenzahl weit vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes nicht mehr zunimmt. Die Tatsache, daß das Experiment ein anderes Ergebnis liefert, möchten wir als eine weitere Stütze für unsere Annahme ansehen, daß nicht nur die kobaltreiche, sondern auch die kupferreiche Gleichgewichtsphase ausgeschieden wird. In diesem Fall ist es möglich, daß auch gegen Ende der Entmischung noch Mischkristallbereiche mit hoher Übersättigung vorhanden sind. Es erscheint sogar möglich, daß mit dem Wachsen der kupferreichen Ausscheidung im noch nicht entmischten Kristall örtlich eine wesentlich höhere Kobalt-Übersättigung auftritt als zu Beginn der Entmischung. Dadurch würden weitere Arten von Gitterfehlern zur Keimbildung aktiviert, und die Entstehung weiterer Teilchen bei schwacher Übersättigung an Kobalt kurz vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes wäre erklärt.

4.3 Messungen an Proben, deren Entmischung bei 500°C und mehr durchgeführt wurde

Legierungen, deren Wärmebehandlung bei Temperaturen von 500°C und darüber durchgeführt wurde, zeigten das Auftreten zweier Teilchengruppen nicht mehr. Ist die Übersättigung nur klein, scheiden sich zu Anfang Teilchen mit einem Volumen aus, das dem der im vorigen Abschnitt besprochenen großen Teilchen entspricht (vgl. Bild 14).

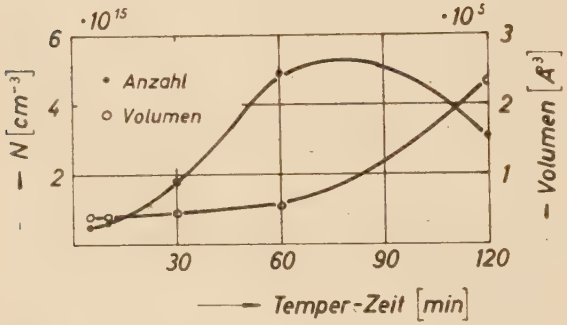

Bild 14

Teilchenvolumen und -konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 0,50 % Co. Getempert bei 500°C. Das Wachstum der Teilchen scheint ca. 60 Minuten lang gehemmt zu sein. Während dieser Zeit entspricht das Teilchenvolumen etwa dem der "Großen".

Diese Teilchen wachsen während etwa einer Stunde kaum weiter, danach plötzlich sehr schnell. Auch die Anzahl der Teilchen nimmt stärker als linear zu, ausgehend von einem Wert, der mit dem bei tieferen Temperaturen erreichten vergleichbar ist. Die Hemmung des Wachstums der "großen" Teilchen scheint bei dieser Temperatur gerade aufgehoben zu sein. Das stärker als lineare Wachstum der Teilchen kann seine Ursache in der durch die Ausscheidung verursachten Gitterdeformation finden, die die

Diffusion erleichtert.

In dieser Versuchsreihe begegnen wir zum ersten Male dem Phänomen, daß während der Entmischung ausgeschiedene Teilchen wieder aufgelöst werden, denn die Teilchenzahl nimmt ab. Diesen Prozeß hat schon BECKER (24) beobachtet; er beruht darauf, daß die Löslichkeit von Kobalt in Kupfer von der Größe der Kobaltteilchen abhängt und umso größer ist, je kleiner die Teilchen sind. Wenn die Gleichgewichtskonzentration annähernd erreicht ist, wird für kleinere Teilchen die Löslichkeitsgrenze wieder überschritten; sie lösen sich wieder auf. Infolge des verschiedenen Kobalt-Partialdruckes besteht ein Kobalt-Konzentrations-Gefälle zwischen kleinen und größeren Teilchen. Die Kobaltatome diffundieren zum größeren Teilchen hin, welches dadurch auf Kosten der kleineren wächst.

Wie wir sahen, ist es für den beschriebenen Prozeß notwendig, daß die Gleichgewichtskonzentration an Kobalt annähernd erreicht ist. Das ist für die Proben der hier betrachteten Meßreihe nicht der Fall. Auch nach einer zweistündigen Temperung ist erst ein geringer Bruchteil des in Übersättigung befindlichen Kobalt ausgeschieden. Da dennoch eine Abnahme der Teilchenzahl beobachtet wird, muß angenommen werden, daß je zwei Teilchen, von denen das größere das kleinere aufzehrt, sich an ein und derselben linien- oder flächenhaften Gitterstörung befinden. In der Umgebung dieser Störung kann sich infolge der begünstigten Diffusion die Gleichgewichtskonzentration einstellen, und der Aufzehrungsprozeß wird möglich.

Eine Meßreihe mit den gleichen Proben (0,50 % Co) zeigt nach einer Temperung bei 550°C im wesentlichen das gleiche Ergebnis. Wir errechneten gleiche Anfangswerte für N und p (siehe Bild 15). Ein Unterschied beider Meßreihen ist lediglich darin zu finden, daß bei dieser Temperatur (550°C) die Hemmung für das Teilchenwachstum fast ganz überwunden ist.

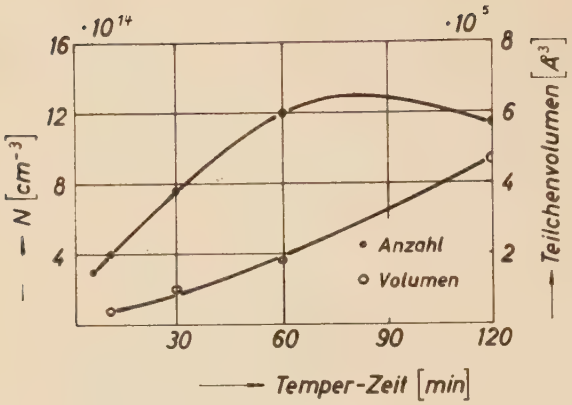

Bild 15

Teilchenvolumen und -konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 0,50 % Co. Getempert bei 550°C. Bei dieser Temperatur ist die Wachstumshemmung aufgehoben.

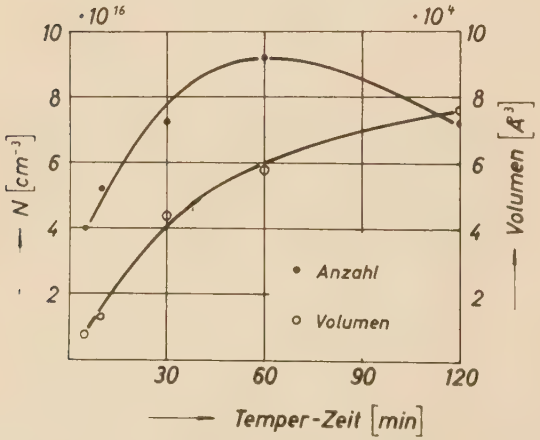

Bild 16

Teilchenvolumen und -konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 0,75 % Co. Getempert bei 500°C. Der Anfangswert für das Teilchenvolumen liegt weit unterhalb dem der "großen"Teilchen.

Ganz andere Ergebnisse erhält man bei der Messung von Legierungen mit höherer Kobalt-Übersättigung. So zeigt die Versuchsreihe mit Proben von 0,75 % Kobalt-Gehalt, die bei 500°C entmischt worden waren, ein viel langsameres und außerdem schwächer als lineares Wachstum der Teilchen. Man wird deutlich an das Verhalten der "kleinen" Teilchen bei tiefen Temperaturen erinnert; denn der Anfangswert des Teilchenvolumens ist wesentlich kleiner als der der "großen" Teilchen, und der Verlauf der Wachstumskurve scheint stetig vom Nullpunkt auszugehen. Auch ist die Konzentration der Teilchen hoch und nicht mehr mit der der "großen" vergleichbar (siehe Bild 16). Wir glauben, daraus schließen zu dürfen, daß sich bei dieser Übersättigung Teilchen ausscheiden, deren Wachstum nicht an bevorzugte Diffusionsbedingungen gebunden ist. Die Diffusion der Kobalt-Atome im ungestörten Gitter dürfte der für die Geschwindigkeit des Wachstums der Teilchen maßgebende Vorgang sein. Die Teilchenkonzentration ist so hoch, daß trotz der weniger günstigen Diffusionsbedingungen die Entmischung infolge kürzerer Diffusionswege relativ schnell ihr Ende erreicht. Daß die Anzahl der Teilchen gegen Ende der Entmischung hier wieder abnimmt, ist im Gegensatz zum vorigen auf die Erreichung der Gleichgewichtskonzentration in der gesamten Probe zurückzuführen. Eine wesentliche Streuung der Teilchengröße ist nur zu Beginn der Temperung vorhanden, nach einer Temperzeit von 30 Minuten jedoch nicht mehr nachzuweisen. Innerhalb dieses Zeitraumes haben die Teilchen etwa das Ausmaß der "Großen" erreicht. Da deren Anzahl ohnehin gering ist, dürfte es erklärlich sein, daß sich ihre Existenz innerhalb dieser Meßreihe nicht mehr nachweisen läßt.

All dies gilt im wesentlichen auch für noch höhere Kobaltkonzentrationen. Eine Meßreihe mit Proben von 1,00 % Co-Gehalt, die bei 500°C getempert worden waren, zeigt Bild 17. Infolge der höheren Übersättigung ist die Zahl der Keime und damit die Konzentration der Kobaltteilchen wesentlich höher. Die Diffusionswege sind kürzer,

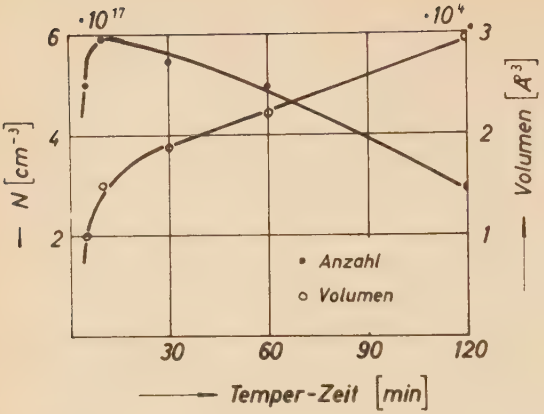

Bild 17

Teilchen-Volumen und -Konzentration als Funktion der Temper-Zeit. Probe 1,00 % Co. Getempert bei 500°C. Die Gleichgewichtskonzentration an Kobalt wird so schnell erreicht, daß sich die Anfangsstadien der Entmischung nicht mehr erfassen lassen.

und die Gleichgewichtskonzentration an Kobalt ist infolgedessen schon nach einer Temperung von weniger als 10 Minuten Dauer erreicht, so daß sich das Anfangsstadium des Teilchenwachstums kaum erfassen läßt. Dennoch läßt sich mit Sicherheit sagen, daß es sich bei diesen Kobaltausscheidungen wieder um solche handelt, deren Wachstumsprozeß von der Diffusion im ungestörten Kristall geschwindigkeitsbestimmend beherrscht wird. Denn erstens ist der Anfangswert des gemessenen Teilchenvolumens wesentlich kleiner als das Volumen der "großen" Teilchen, für deren Wachstum wir eine Fehlstellen-Diffusion annehmen mußten, und zweitens ist die Teilchenkonzentration so hoch, wie wir sie für die "großen" Teilchen nie gefunden haben.

Das schwächer als lineare Anwachsen des Volumens dieser Teilchen erklärt sich zwanglos daraus, daß nach erfolgter Einstellung der Gleichgewichtskonzentration nur noch der wesentlich langsamere Prozeß des Anwachsens der größeren unter Wiederauflösung der kleineren Teilchen abläuft,

bei dem nur minimale Konzentrationsgefälle vorhanden sein können.

Das Verschwinden der kleinen Teilchen hat weiter zur Folge, daß die Größe der Teilchen immer einheitlicher wird. Die Streuung der p_i wird während der Temperung laufend kleiner und ist nach 60 Minuten nicht mehr nachzuweisen.

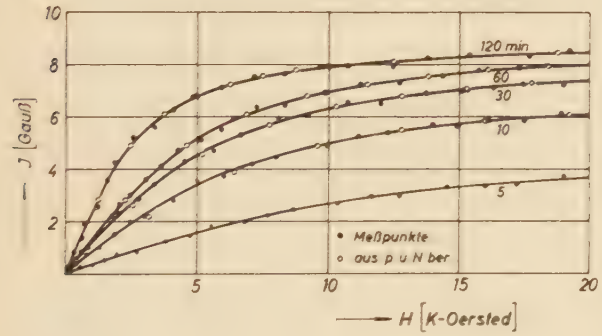

Bild 18

Magnetisierungskurven der Probe mit 1,00 % Co. Getempert bei 500° C. Parameter Temper-Zeit. Abgesehen von der unteren haben alle Kurven die gleiche Asymptote. Die Entmischung ist also nach 10 Minuten beendet.

Das geht aus Bild 18) hervor. Die gemessenen Magnetisierungskurven der 30 Minuten und länger getemperten Proben erfüllen die Langevin-Funktion im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt, was nach dem im Abschnitt 2.4 dargelegten Sachverhalt notwendig darauf schließen läßt, daß die Streuung der Teilchengröße sehr klein ist.

Wir dürfen in dieser exakten Erfüllung der Theorie eine weitere Bestätigung dafür erblicken, daß wir berechtigt waren, unsere Methode zur Bestimmung der Teilchengröße anzuwenden und insbesondere die Anisotropie der Magnetisierbarkeit, die beim hexagonalen Kobaltkristall vorhanden ist, unsere Ergebnisse nicht verfälscht hat.

RUST (10) konnte zeigen, daß die Anisotropie des hexagonalen Kobalt sich derart auswirkt, daß schon bei Teilchen mit einem Volumen von 10.000 $Å^3$ eine merkliche Abweichung von der Langevin-Theorie beobachtet werden müßte. Wir schließen daraus, daß die Kobaltausscheidungen unserer Proben nicht hexagonal, sondern in kubisch-flächenzentrierter Phase auftraten, und führen dies auf die epitaktische Wirkung des flächenzentrierten Kupfer-Gitters zurück.

5. Zusammenfassung

Es wird eine Meßmethode beschrieben, die es erlaubt, die Magnetisierung äußerst schwach magnetischer Substanzen zu messen. Ein Maß für die Magnetisierung ist die Kraft, die ein zylindrisches Stäbchen der zu untersuchenden Substanz in einem inhomogenen Magnetfeld erfährt. Es ist bei dieser Methode nicht notwendig, daß der Verlauf der Magnetfeldstärke über die gesamte Ausdehnung des Stäbchens (Probe) bekannt ist; nur die Feldstärke am Stäbchenanfang, der sich im Gebiet des maximalen Feldes befindet, geht in die Rechnung ein, wenn dafür gesorgt ist, daß das Ende des Stäbchens in einen hinreichend feldfreien Raum eintaucht. Unter diesen Bedingungen erhält man die Magnetisierungskurve durch Differenzieren der gemessenen Kraftkurve K(H), genauer:

$$I(H) = \frac{1}{q} \cdot \frac{d\,K(H)}{dH}$$

H = Feldstärke am Probenanfang
q = Probenquerschnitt

Weiter wird eine einfache Anordnung zur Messung der Kraftkurve K(H) angegeben, die noch Kräfte in der Größenordnung von 0,2 dyn zu messen gestattet (weitere Verfeinerung ist denkbar) und deren Meßbereich sich nach oben bis zu mehreren 10^5 dyn erstreckt. Die Variation der Meßbereiche erfolgt schnell und einfach durch Auflegen von Ballastgewichten bekannter Größe. Bei kontinuierlicher Steigerung der Kraft werden für eine Einzelmessung nur wenige Sekunden benötigt.

Aus den Magnetisierungskurven von Proben aus Legierungen von Kupfer mit 0,25 - 1,00 % Kobalt, die vor der magnetischen Messung einer Wärmebehandlung unterworfen und dadurch zur Ausscheidung einer kollektivparamagnetischen Kobalt-Phase veranlaßt wurden, haben wir die Größe und die Anzahl der ausgeschiedenen spontan magnetisierten Kobalt-Bereiche bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß diese Kobalt-Teilchen in zwei streng getrennte Klassen zerfallen, die sich haupt-

sächlich durch ihre Wachstumsgeschwindigkeit unterscheiden. Die Gruppe der "großen" Teilchen weist ein Größenwachstum auf, das um mindestens das Hundertfache höher liegen muß als das der "kleinen". Für erstere ist weiterhin bezeichnend, daß zumindest bei einer Entmischung unterhalb 500°C ihr Wachstum schon im Laufe von etwa 5 Minuten vollkommen zum Erliegen kommt. Nach einer Temperung bei 500°C wird diese Wachstumshemmung innerhalb von 5 Minuten ebenfalls beobachtet, sie wird aber nach etwa 30 Minuten überwunden; das Wachstum setzt danach langsam und stärker als linear wieder ein. Im Laufe einer Temperung bei 550°C zeigt sich kein solch deutlicher Haltepunkt mehr, sondern nur noch ein Knick in der Wachstumskurve, dem wieder ein stärker als linearer Anstieg folgt.

Die Anzahl der "großen" Ausscheidungen wird kaum von den Temperbedingungen (Temper-Zeit und -Temperatur) beeinflußt; sie wächst hingegen stark mit der Kobaltübersättigung und einer vor der Temperung erfolgten Kaltverformung der Proben.

Die Ausscheidung der Gruppe der "kleinen" Teilchen verlangt stärkere Übersättigung als die, die schon das Wachstum der "großen" Teilchen ermöglicht. Eine Probe mit 0,5 % Kobalt-Gehalt zeigte innerhalb der gesamten von uns untersuchten Temperaturspanne der Wärmebehandlung keine Ausscheidung "kleiner" Teilchen. Bei der Probe, die 0,75 % Kobalt enthält, läßt sich nach einer Temperung unterhalb von 500°C das gleichzeitige Auftreten beider Teilchenarten nachweisen; jedoch geht der Anteil der "großen" mit wachsender Temperatur zurück und ist nach einer Temperung bei 500°C nicht mehr nachzuweisen.

Das Wachstum der "kleinen" Teilchen erfolgt bei allen Temperaturen stetig und schwächer als linear in dem Maße, wie das Grundgitter während der Entmischung an Kobalt verarmt. Nach vollständiger Ausscheidung ist bei höheren Temperaturen ein weiteres Anwachsen der Teilchenvolumina unter gleichzeitiger Abnahme der Teilchenzahl zu beobachten. Kleinere Teilchen lösen sich infolge ihres höheren Kobalt-

Partialdruckes zugunsten größerer wieder auf. Dieser Prozeß bedingt ein weiteres, wesentlich langsameres Ansteigen der Wachstumskurve nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration an Kobalt.

Aus den genannten Versuchsergebnissen folgern wir, daß die "großen" Teilchen ausgedehnte Gitterstörungen (Versetzungsebenen oder Korngrenzen) zu ihrem Wachstum benötigen, die die Diffusion der Kobaltatome erleichtern und damit das schnelle Wachstum "großer" Teilchen ermöglichen, während die Diffusion der Kobaltatome im ungestörten Kristall für das Wachstum der "kleinen" Teilchen ausreicht. Für die Wachstumshemmung der "großen" wurde eine Deutung versucht, die durch einige Ergebnisse unserer Messungen erhärtet werden konnte.

Literaturverzeichnis

1. W. Köster und Braumann
Z. Metallkunde 43, 193 (1952)

2. W. Köster
Z. Metallkunde 41, 71 (1950)

3. A. Guinier
Z. Elektrochem. 56, 468 (1952)

4. Wallbaum
Göttinger Nachr. 1944, 16

5. W.C. Elmore
Phys. Rev. 54, 1092 (1938)

6. L. Neel
Comptes rendues 228, 664 (1949)

7. A. Knappwost
Naturwissenschaften 42, 459 (1955)

8. A. Knappwost und F. Ulrich
Z. Phys. Chem. NF 6, 151 (1956)

9. J.J. Becker
Trans. AIME 209, 59 (1957)

10. A. Knappwost und A. Illenberger
Naturwissenschaften 45, 238 (1958)

11. A. Knappwost
Z. Elektrochem. 63, 965 (1959)

12. G. Rust
Dissertation, erscheint demnächst

13. C.P. Bean
Structure and Properties of Thin Films
Proc. Intern. Conf. Bolton Landing New York 1959

14. W. Klemm
Magnetochemie, Leipzig 1936

15. A. Knappwost
Z. Elektrochem. 56, 840 (1952)

16. L. Weil und L. Gruner
C. R. Acad. Sc. (Paris) 243, 1629 (1956)

17. W. Henning und E. Vogt
Z. Naturforsch. 12a, Heft 9 (1957)

18. A. Knappwost
Z. Elektrochem. 63, 278 (1959)

19. C.P. Bean und I.S. Jakobs
J. Appl. Phys. 27, 1448 (1956)

20. A. Knappwost
Z. Phys. Chem. NF 12, 30 (1957)

21. G. Tammann und W. Oelsen
Z. anorg. allg. Chem. 186, 260 (1930)

22. Hanemann
Z. Metallkunde 17, 316 (1925)

23. U. Dehlinger
Theoretische Metallkunde 1925

24. J.J. Becker
Trans. AIME 212, 138 (1958)

L e b e n s l a u f

Am 20. 7. 1930 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Otto Faßbinder in Münster geboren. Die Volksschule besuchte ich in Dortmund, die Oberschule in Schwerte (Ruhr) von 1940 - 1950. Dann begann ich mein Studium der Physik an der Universität Hamburg. Die Diplom-Vorprüfung legte ich an der Technischen Hochschule in Aachen ab. Vom Jahre 1954 an studierte ich an der Tübinger Universität. Meine Diplom-Arbeit führte ich von 1955 - 1957 in der Versuchsanstalt eines Dortmunder Hüttenwerkes unter Leitung von Prof. Dr. A. Knappwost aus Tübingen durch. Meine akademischen Lehrer waren Prof. Dr. Fleischmann in Hamburg, Prof. Dr. Fuchs und Prof. Dr. Cremer in Aachen, in Tübingen Prof. Dr. Braunbeck, Prof. Dr. Knappwost, Prof. Dr. Kortüm, Prof. Dr. Kossel, Prof. Dr. Krüger, Prof. Dr. Möllenstedt und Prof. Dr. Spangenberg. Im Mai 1959 legte ich in Tübingen mein Diplom-Examen ab. Seit der Zeit war ich mit der Durchführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt bis ich im April dieses Jahres eine Stelle als Physiker in der Stahlindustrie angetreten habe.

Hans-Georg Faßbinder